

Docket No. 243760US2/tca



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Katsuji IKEDA, et al.

GAU: 2831

SERIAL NO: 10/681,090

EXAMINER:

FILED: October 9, 2003

FOR: ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-296583	October 9, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

Joseph A. Scafetta, Jr.
Registration No. 26, 803

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

10/681,090

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 9 日

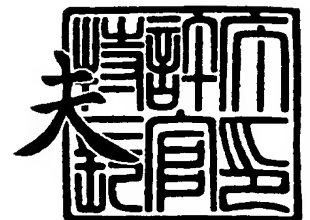
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 9 6 5 8 3
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 6 5 8 3]

出 願 人
Applicant(s): 旭硝子株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 0 6 9 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 20020549

【提出日】 平成14年10月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 9/004
H01G 9/058
H01G 9/155

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内

【氏名】 池田 克治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内

【氏名】 篠崎 泰夫

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105201

【弁理士】

【氏名又は名称】 椎名 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053154

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシタ及び該電気二重層キャパシタの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解液と、該電解液との界面に電気二重層を形成する電極からなる正極及び負極と、該正極と該負極との間に配置されたセパレータとがケースに收容された電気二重層キャパシタであって、
前記正極と前記負極の少なくとも一方の電極には突設部又は屈曲部が、前記ケースの底面に対する高さ方向に連続して形成されており、
前記少なくとも一方の電極と前記セパレータとの間には前記突設部又は前記屈曲部の高さによる隙間が形成されていることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】 前記正極と前記負極とが前記セパレータを介して複数、交互に積層され、又は長尺帯状の前記正極と前記負極とが前記セパレータを介して捲回され、有底筒型の前記ケースに收容されている請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】 前記突設部又は前記屈曲部は、前記少なくとも一方の電極が片面及び／又は両面に変形したものであり、かつ前記高さ方向と垂直な方向に、所定間隔毎に複数個形成されている請求項 1 又は請求項 2 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 4】 前記セパレータは、厚みが $10\ \mu\text{m}$ 以上 $60\ \mu\text{m}$ 以下であり、空隙率が 40% 以上 85% 以下であり、かつ J I S K 3 8 3 2 に規定される試験方法による最大孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 5】 電解液との界面に電気二重層を形成する電極からなる正極及び負極を形成する工程、該正極と該負極の少なくとも一方の電極に突設部又は屈曲部を形成する工程、前記正極と前記負極との間にセパレータを配置して素子を形成する工程、該素子をケースに收容する工程、該素子に電解液を含浸する工程及び少なくとも 1 回の充電操作をこの順に行い、
前記少なくとも一方の電極と前記セパレータとの間に前記突設部又は前記屈曲部の高さによる隙間を形成することを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法

。

【請求項6】 金属集電体上に、炭素質材料を主成分とする、厚みが $80\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下の電極シートを接着層を介して接着して前記電極を形成し、
前記金属集電体、前記電極シート及び前記接着層の厚みの和からなる電極の厚みに対し、該電極の厚みと前記突設部又は前記屈曲部の高さとの和が 1.01 倍以上 1.20 倍以下となるように前記突設部又は前記屈曲部を形成し、
前記突設部又は前記屈曲部を前記ケースの高さ方向と垂直な方向に 20mm 以下の間隔で形成する請求項5記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項7】 前記電解液を含浸する工程及び前記充電操作により、前記電極の厚みが 1.1 倍以上 1.6 倍以下に膨張する請求項6記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電気二重層キャパシタ及び該電気二重層キャパシタの製造方法に係わり、特に、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低くしかつその容量密度を高くし、並びにその生産性を良好に保つことのできる電気二重層キャパシタ及び該電気二重層キャパシタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電気二重層キャパシタは、充放電サイクルによる長期的信頼性や出力密度の点で優れ、ハイブリッド電気自動車用電源や、非常電源用途に用いられつつある。これらの電源用途では、数百Vの高電圧が要求される。

通常、電気二重層キャパシタの単体セルの作動電圧は、比較的低い（ ~ 2.6 V程度）ため、これらの単体セルを数十から数百個直列接続した電気二重層モジュールとして使用される。

この単体セルの構造としては、角型セルや円筒型セル等が一般的である。

【0003】

角型セルの構造を示す斜視図（一部切断）を図 7 に示す。

図 7 に示すように、角型セル 20 A は、複数の平板状の正極 1 A 及び負極 1 B によりセパレータ 2 を挟んだ状態で、交互に積層して角型素子体 3 を形成し、これを角型ケース 5 に収容したものである。

また、正極 1 A 及び負極 1 B からは、平板状のリード部 7 A、7 B がそれぞれ上方に延び、正極と負極とに分けてリード結合部 8 A、8 B に束ねられている。リード結合部 8 A、8 B は、角型ケース 5 に貫通固定された正極の端子 9 A 及び負極の端子 9 B と連結固定されている。

【0004】

一方、円筒型セルの構造を示す斜視図（一部切断）を図 8 に示す。

図 8 に示すように、円筒型セル 20 B は、一对の長尺帯状の正極 11 A 及び負極 11 B によりセパレータ 12 を挟んだ状態で巻き上げて、捲回型素子体 13 を形成し、これを円筒ケース 15 に納めて構成されている。

また、正極 11 A 及び負極 11 B の上端にはリード 17 A、17 B が接続され、これらリード 17 A、17 B は、封口絶縁板 16 に貫通固定されている正極の端子 19 A 及び負極の端子 19 B にそれぞれ接続されている。

【0005】

このように構成された各単体セル 20 A、20 B は、例えば複数個直列に接続され、電気二重層モジュールを構成するようになっている。

この電気二重層モジュールの構造の一例を示す斜視図を図 9 に示す。

図 9 に示すように、電気二重層モジュール 25 は、複数個の単体セル 20（円筒型セル 20 B による）を一体的に固定するための堅牢なモジュール構造部材 21 と、単体セル 20 相互間を直列に電気接続するための多数の接続バスバー部材 23 とから構成されている。

【0006】

なお、電気二重層モジュール 25 の別の構造としては、特願 2001-160782 に示されているように、正極 11 A 及び負極 11 B を構成する電極等に特徴を設けて、単体セル 20 の円筒ケース 15 とモジュール構造部材 21 と接続バスバー部材 23 とを一体化し、電気二重層モジュール 25 を軽量かつコンパクト

化したものも考えられる。

【0007】

ところで、このような大容量・大電流充放電用の電気二重層キャパシタでは、さらなる内部抵抗の低下と単位体積あたりの容量（以下、容量密度という。）の増大が望まれている。

そのため、電極の表面積を大きくし、かつセパレータ 2、12 の厚みを極力薄くすることが考えられる。

【0008】

しかしながら、この場合、以下のような構成上の問題を生じるおそれがあった。

例えば、セパレータ 2、12 は、電解液の吸液性と保液性の点から、ある程度空隙率を高くする必要がある。なお、空隙率とは、対象物の体積中にボイド（対象物中に存在する気泡の部分）が占める容積の割合をいう。

そのため、空隙率をある程度高く維持しつつ、セパレータ 2、12 の厚みを薄くしようとする、と、正極 11A と負極 11B との間の絶縁性が不十分となり、正極 11A 及び負極 11B がミクロ的にショートし、自己放電しやすくなって、キャパシタの製造歩留まりが低下するおそれがあった。

【0009】

また、セパレータ 2、12 の厚みを薄くしすぎる（例えば、 $60\mu\text{m}$ 以下）と、セパレータ 2、12 の空隙率を高めるのが困難になって、セパレータ 2、12 内の電解液の量が少なくなり、正極 11A 及び負極 11B に電解液を供給し難くなるおそれがあった。

そして、放電時に正極 11A 及び負極 11B へ十分に電解液が供給されないため、十分な量のイオンが正極 11A 及び負極 11B の近傍に存在しなくなり、瞬間的な大電流放電による電圧降下が大きくなるおそれがあった。

【0010】

また、充電時に正極 11A 及び負極 11B へ十分に電解液が供給されない、と、正極 11A 及び負極 11B においてイオンの分極が不十分となり、電圧保持性が低下するおそれがあった。さらに、正極 11A 及び負極 11B に対する外部の

充電印加電圧に必要なだけのイオンの吸着が行われなくなるため、正極 11A 及び負極 11B では、吸着以外の電気化学的な分解反応等が起こって、内部抵抗が増大したり、容量密度が低下するおそれがあった。

【0011】

さらに、この問題を解決するために、正極 11A 及び負極 11B に電解液を十分に供給しようとすれば、その注液に時間を要し、電気二重層キャパシタの生産性に問題を生じるおそれがあった。

電極に電解液を十分に供給する方法としては、電極表面に溝をつけることにより、使用時に想定される電解液のドライアップ分に対応する電解液を電極付近に保持する方法などが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

しかし、この方法ではドライアップ分の電解液を保持するのが限度であり、例えば、セパレータ 2、12 の厚みを薄くした場合、セパレータ 2、12 内に、イオンの分極に十分な量の電解液を保持できなかった。

【特許文献 1】

特開 2001-44081 号公報（第 6 頁、図 1 及び図 2）

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような従来の課題に鑑みてなされたもので、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低くしかつその容量密度を高くし、並びにその生産性を良好に保つことのできる電気二重層キャパシタ及び該電気二重層キャパシタの製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

このため本発明は、電気二重層キャパシタに関し、電解液と、該電解液との界面に電気二重層を形成する電極からなる正極及び負極と、該正極と該負極との間に配置されたセパレータとがケースに収容された電気二重層キャパシタであって、前記正極と前記負極の少なくとも一方の電極には突設部又は屈曲部が、前記ケースの底面に対する高さ方向に連続して形成されており、前記少なくとも一方の電極と前記セパレータとの間には前記突設部又は前記屈曲部の高さによる隙間が

形成されていることを特徴とする。

【0 0 1 4】

電極は、電解液の含浸により、通常含浸前の厚みより膨張する。そのため、電極への電解液の含浸が不十分になり、電気二重層キャパシタの性能が十分に発揮されないおそれがあるが、本発明の電極には、突設部又は屈曲部がケースの底面に対する高さ方向に連続して形成されている。そのため、セパレータと電極との間に突設部又は屈曲部の高さによる隙間が形成され、電極への電解液の含浸経路が確保される。

このことにより、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低くしかつその容量密度を高くし、並びにその生産性を良好に保つことができる。

【0 0 1 5】

また、本発明は、電気二重層キャパシタに関し、前記正極と前記負極とが前記セパレータを介して複数、交互に積層され、又は長尺帯状の前記正極と前記負極とが前記セパレータを介して捲回され、有底筒型の前記ケースに收容されていることを特徴とする。

【0 0 1 6】

このことにより、正極、負極及びセパレータをケースに收容して、大容量の角型又は円筒型電気二重層キャパシタを構成することができる。

【0 0 1 7】

さらに、本発明は、電気二重層キャパシタに関し、前記突設部又は前記屈曲部は、前記少なくとも一方の電極が片面及び／又は両面に変形したものであり、かつ前記高さ方向と垂直な方向に、所定間隔毎に複数個形成されていることを特徴とする。

【0 0 1 8】

このことにより、電解液が電極全体に含浸しやすくなる。なお、さらに好ましくは、電極の表裏に電解液の供給を行うため、突設部又は屈曲部は、電極の両面にかつ交互に、突設／屈曲するように形成されることが望ましい。

【0 0 1 9】

さらに、本発明は、電気二重層キャパシタに関し、前記セパレータは、厚みが

10 μm 以上60 μm 以下であり、空隙率が40%以上85%以下であり、かつ J I S K 3 8 3 2 に規定される試験方法による最大孔径が1 μm 以下であることを特徴とする。

【0020】

セパレータの厚みが10 μm 未満であると、セパレータの中に保持できる電解液の量が十分でないため、内部抵抗が上昇するおそれがあり、かつその薄さのため電極間の短絡も生じやすくなってしまう。一方、セパレータの厚みが60 μm より大きくなると、電極の大容量化の妨げとなるおそれがある。従って、セパレータの厚みは、10 μm 以上60 μm 以下であることが好ましい。また、さらに好ましくは、セパレータの厚みは、20 μm 以上50 μm 以下であることが望ましい。

【0021】

また、セパレータの空隙率が85%より大きくなると、セパレータ自体が電極の膨張に耐えられず、電極間が短絡するおそれがある。一方、セパレータの空隙率が40%未満になると、セパレータ中の電解液量が少なくなり、内部抵抗が高くなりすぎるおそれがある。従って、セパレータの空隙率は、40%以上85%以下であることが好ましい。

なお、本発明の電気二重層キャパシタでは、電解液の含浸及び／又は後述する少なくとも1回の充電操作により電極が膨張し、セパレータが圧迫されて電極中の電解液が搾り出され、さらに内部抵抗が上昇するおそれがある。そのため、さらに好ましくは、セパレータの空隙率は、50%以上80%未満であることが望ましい。

【0022】

さらに、セパレータの J I S K 3 8 3 2 に規定される最大孔径が1 μm より大きくなると、電極がセパレータを貫通して短絡しやすくなったり、電極中に含まれる金属不純物が析出して微小短絡を起こしたりするおそれがある。従って、最大孔径は、1 μm 以下であることが好ましい。なお、さらに好ましくは、セパレータの J I S K 3 8 3 2 に規定される平均孔径が0.1 μm 以上0.3 μm 以下である。

【0023】

さらに、本発明は、電気二重層キャパシタの製造方法に関し、電解液との界面に電気二重層を形成する電極からなる正極及び負極を形成する工程、該正極と該負極の少なくとも一方の電極に突設部又は屈曲部を形成する工程、前記正極と前記負極との間にセパレータを配置して素子を形成する工程、該素子をケースに収容する工程、該素子に電解液を含浸する工程及び少なくとも1回の充電操作をこの順に行い、前記少なくとも一方の電極と前記セパレータとの間に前記突設部又は前記屈曲部の高さによる隙間を形成することを特徴とする。

【0024】

このことにより、電極とセパレータとの間に、突設部又は屈曲部の高さによる隙間を形成でき、電極への電解液の含浸経路を確保できるため、内部抵抗が低く、高容量の電気二重層キャパシタを作製できる。

【0025】

さらに、本発明は、電気二重層キャパシタの製造方法に関し、金属集電体上に、炭素質材料を主成分とする、厚みが $80\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下の電極シートを接着層を介して接着して前記電極を形成し、前記金属集電体、前記電極シート及び前記接着層の厚みの和からなる電極の厚みに対し、該電極の厚みと前記突設部又は前記屈曲部の高さとの和が 1.01 倍以上 1.20 倍以下となるように前記突設部又は前記屈曲部を形成し、前記突設部又は前記屈曲部を前記ケースの高さ方向と垂直な方向に 20mm 以下の間隔で形成することを特徴とする。

【0026】

電極の大容量化を図るために、電極は炭素質材料を主成分とするものであると好ましい。また、電気伝導性を十分に確保するために、電極シート中にカーボンブラックを含有させることが好ましい。

このことにより、電極中に分極に必要な量のイオンを確保することができ、かつ電解液の保持性を向上させることができる。

【0027】

また、電極シートの厚みが $80\mu\text{m}$ 未満であると、突設部又は屈曲部によるセパレータと電極との間の隙間が、電極の厚みに対して広くなりすぎるおそれがある。

る。そのため、電極間の距離が空いてしまい、電気二重層キャパシタの低抵抗化の妨げや、容量密度の低下につながり好ましくない。一方、電極シートの厚みが $400\mu\text{m}$ より大きくなると、自身の膨張により、セパレータとの間に形成された隙間が潰れてしまうおそれがある。そのため、電極への電解液の含浸経路が絶たれてしまい、電極への十分な電解液の供給ができなくなるおそれがあり好ましくない。従って、電極シートの厚みは、 $80\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0028】

さらに、電極の厚みに対し、この電極の厚みと突設部又は屈曲部の高さとの和が 1.01 倍未満であると、セパレータと電極との間の隙間が十分でないため、電極への電解液の含浸性が低下するおそれがある。一方、1.20 倍より大きいと、電極間の距離が長くなってしまうため、内部抵抗が高くなり、また容量密度が低下するおそれがある。従って、電極の厚みに対し、この電極の厚みと突設部又は屈曲部の高さとの和は、1.01 倍以上 1.20 倍以下であることが好ましい。

【0029】

また、突設部又は屈曲部の間隔が 20mm より大きいと、電気二重層キャパシタの作製の際に、セパレータと電極との隙間が潰れて、電極に十分な量の電解液を供給できなくなるおそれがある。従って、突設部又は屈曲部が 20mm 以下の間隔で形成されていることが好ましい。さらに好ましくは、この間隔は 15mm 以下が望ましい。

なお、突設部又は屈曲部の間隔が電極の厚み以下であると、突設部又は屈曲部の間に間隔を設ける加工自体が困難になるため、現実的ではない。従って、突設部又は屈曲部は電極の厚みよりも広い間隔で設けることが好ましい。

【0030】

さらに、本発明は、電気二重層キャパシタの製造方法に関し、前記電解液を含浸する工程及び前記充電操作により、前記電極の厚みが 1.1 倍以上 1.6 倍以下に膨張することを特徴とする。

【0031】

電極の厚みの膨張が 1.1 倍未満であると、電解液の含浸等の後も電極とセパレータとの間に余分な隙間が空いてしまい、低抵抗化の妨げになるおそれがある。一方、この電極の厚みが 1.6 倍を超えて膨張すると、電気二重層キャパシタの作製の際に、セパレータと電極との隙間が潰れて、電極に十分な量の電解液を供給できなくなるおそれがある。また、セパレータが電極の膨張に耐えられず、電極間が短絡を起こす原因となる。従って、電解液を含浸する工程及び少なくとも 1 回の充電操作により、電極の厚みが 1.1 倍以上 1.6 倍以下に膨張することが好ましい。また、さらに好ましくは、この膨張は、1.15 倍以上 1.5 倍以下であることが望ましい。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明する。本発明の実施形態にかかる電気二重層キャパシタを構成する各部材について説明する。なお、以下の説明においては、円筒型セルに用いられる各部材を例にとって説明する。

電極について説明する。電極の断面図を図 1 に示す。

図 1 において、電極 31 は、帯状又は短冊状の金属集電箔 33 上に、接着層 35 を介してその両面に電極シート 37A、37B が貼り付けられた構成となっている。

【0033】

この金属集電箔 33 は、正極側の電気化学耐食性に優れるものであれば特に限定されないため、アルミニウムやステンレス鋼等の箔、網等が使用されるが、軽量かつ低抵抗であり、薄く圧延したときの強度も十分に電気化学的にも安定であることから、アルミニウムを主体とするものが好適である。

また、金属集電箔 33 の厚みは、その強度が許容できる範囲で薄くされ、通常 20～100 μm の範囲が好ましい。また、電極シート 37A、37B との接合強度の向上、接合抵抗の低減を目的として、化学的、電気化学的又は機械的な表面的エッチング処理が施されても良い。

【0034】

さらに、金属集電箔 33 は、電極シート 37A、37B が貼り付けられていな

い図示しない端部帯状部を有しており、この端部帯状部は、外部との電気接合を取るためのものである。従って、セル容量を高めるためには、なるべく端部帯状部が狭い方が好ましく、2～6 mm程度が望ましい。

【0035】

電極シート 37A、37Bは、炭素質材料を主成分として、その中にカーボンブラックが含有されている。そして、電気二重層キャパシタは、電極と電解液との界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを原理としている。

従って、電気二重層キャパシタの容量を大きくするためには、炭素質材料の比表面積は大きいことが好ましく、比表面積 $100 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素質材料を主成分とすることが好ましい。炭素質材料としては、例えば活性炭、ポリアセン、カーボンエアロゲル等である。

【0036】

また、カーボンブラックとしては、特にケッチェンブラック等、吸油量が大きく、導電性が高いものが好ましく用いられる。電極シート 37A、37B中のカーボンブラックの含有量は、炭素質材料、バインダとの含量中、5～30質量%とすると好ましい。カーボンブラックの含有量が5質量%未満であると、電解液を十分に保持できず、分極に必要な量のイオンを供給できなくなるおそれがある。一方、カーボンブラックの含有量が30質量%を超えると、電解液の含浸により電極が膨張しすぎるおそれがあり、それぞれ好ましくない。

【0037】

接着層 35は、金属集電箔 33に電極シート 37A、37Bを貼り付けるために用いられるものである。そのため、十分な接着性と高い導電性が要求されている。また、接着層 35は、電極 31から水分を除去する際の乾燥にも十分耐えられる耐熱性を必要とするとともに、本発明で使用される電解液に対して安定であり、かつ電気二重層キャパシタが使用される電圧範囲において電気化学的に安定であることが要求されている。

【0038】

従って、ポリアミドイミド樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド樹脂等をバインダとし、導電材として黒鉛やカーボンブラ

ックを分散した導電性接着剤が好適に使用される。なお、本発明の電極 31 は、金属集電箔 33 上に炭素質材料を主成分とする電極材料を塗工することによっても作製できるが、加工の容易性の点から、金属集電箔 33 に電極シート 37A、37B を接着層 35 を介して、接着する上記方法がより好ましい。

【0039】

次に、電解液について説明する。

電気二重層キャパシタに用いられる電解液には、水系電解液と非水系電解液とがある。ここで、水系電解液を用いた場合の単体セルの耐電圧は約 0.8 V であり、非水系電解液を用いた場合の耐電圧は約 2.6 V である。電気二重層キャパシタの静電エネルギーは耐電圧の 2 乗に比例するため、非水系電解液を使用した方が水系電解液を使用するよりも、その静電エネルギーを 10 倍以上大きくできる。従って、本発明では、エネルギー密度の点から非水系電解液が好適である。

【0040】

非水系電解液中に含まれる溶質は、電気伝導性、溶媒に対する溶解度、電気化学的安定性の点で第 4 級オニウム塩が好ましい。

特に、 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 又は $R^1R^2R^3R^4P^+$ (ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数 1～6 のアルキル基) で表される第 4 級オニウムカチオン、又は環状第 4 級窒素化合物である、 $R^1R^2C_3H_3N_2^+$ (ただし、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1～6 のアルキル基) で表されるイミダゾリウムカチオン、又は $R^1R^2C_4H_8ON^+$ (ただし、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1～6 のアルキル基) で表されるモルホリニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 AsF_6^- 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 ClO_4^- 等のアニオンとからなる塩のいずれか 1 種又は 2 種以上を混合したものが好ましい。さらに好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうちの少なくとも 1 つが異なるアンモニウム塩や R^1 と R^2 とが異なるイミダゾリウム塩であることが望ましい。

【0041】

また、電気二重層キャパシタの使用温度範囲が、ある程度限定される場合又はその使用温度範囲でイオン導電性を示す場合には、溶媒を含まない塩すなわち熔融塩を使用することができる。例えば、 $(C_2H_5)(CH_3)C_3H_3N_2N(SO$

2CF₃)₂等のイミダゾリウム塩は室温で熔融状態であり、イオン導電性を示すため、これを電解液として構成しても本発明の電気二重層キャパシタとして機能する。

【0042】

さらに、有機溶媒を使用して溶質を溶解する場合には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、スルホラン及びスルホラン誘導体等が好ましい。特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、アセトニトリル、スルホラン及びメチルスルホランからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

【0043】

次に、セパレータについて説明する。

セパレータ12は、後述する正極51Aと負極51Bの間を電氣的に絶縁する一方、充放電に伴って起きる正極51A及び負極51Bと電解液中のイオンの移動を円滑化するものである。

そのため、イオン透過性を有するポリエチレン多孔体フィルム、ポリプロピレン多孔体フィルム、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、クラフト紙、レーヨン繊維とサイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ポリエステル繊維シート、ガラス繊維シート等を用いる場合が多い。

【0044】

また、正極51A及び負極51Bは電解液を含浸する過程で通常膨張するので、セパレータ12は、この膨張による圧力に耐え得る強度を持ち、かつ電解液を良好に保持し、伸ばされた状態でも破断しないような伸縮性を有するものが好ましい。

このような特徴を持つものとして、特に70～85%の高い空隙率を持つ、超高分子量ポリエチレンの多孔性フィルムや無機粒子を充填した超高分子量ポリエチレンの多孔性フィルム、ポリエチレンテレフタレート繊維又はポリブチレンテ

レフタレートからなるポリエステル不織布や、これらに無機粒子を充填したシート等が特に好ましい。

【0045】

次に、加工電極について説明する。加工電極の断面図を図2に示す。なお、図1と同一要素のものについては同一符号を付して説明は省略する。

図2において、加工電極41Aは、電極31に対し、従来と同様の長尺帯状の帯部43と、凸部45a及び凹部45bを有する突設部とを有するように変形されている。

凸部45aは、後述する捲回型素子体53において、セパレータ12と帯部43との間に所定の隙間Dを設けるために形成されたものとなっており、加工電極41Aを構成する金属集電箔33、電極シート37A、37B等が一体となって、隙間Dだけ隆起している。

【0046】

一方、凹部45bは、凸部45aの形成の際に加工電極41Aの構成部材が一体となって隆起したために形成されたものであり、この凹部45bの断面の形状が、所定の半楕円（長径が幅B、その短径の半分为深さD）の周に沿うような形状になっている。

【0047】

そして、これらの凸部45a及び凹部45b（以下、両者をまとめて凹凸部45という）の変形は、加工電極41Aの図中紙面手前から奥方向に渡って垂直に連続して全体に行き渡っている。

従って、加工電極41Aの凹凸部45は、例えば、所定の楕円の断面を有する楕円柱状の棒の側面に、電極31を押し付けることで形成できる。

【0048】

さらに、凹凸部45は、図中上方／下方に向けて、互い違いに凸部45a／凹部45bを有するようになっており、その凸部45aと凹部45bとの間は、間隔Aを隔てている。なお、間隔Aとは隣接する2つの突設部間の距離を指し、凸部45aの最も隆起した部分から、この隣の凹部45bの最も窪んだ部分までの図中左右方向の距離に相当する。このことにより、加工電極41Aの裏表にセパ

レータ 12 との隙間 D が形成され、電解液が加工電極 41A に含浸されやすくなっている。

【0049】

なお、凹部 45b の断面の形状は、上述した所定の半楕円の周に沿った形状である場合に限られず、角型の辺に沿った形状であっても良い。また、ケースの底面に対する高さ方向に連続していれば、上述した紙面に垂直な形状に限られず、例えば斜線状の形状であっても良い。

この加工電極の断面図（別例）を図 3 に示す。なお、図 2 と同一要素のものについては同一符号を付して説明は省略する。

【0050】

図 3 において、加工電極 41B の凹部 47b の断面の形状は、所定の二等辺三角形（底辺が幅 B、高さが D）の底辺以外の二辺に沿うような形状を有している。さらに、加工電極 41B は、加工電極 41A の帯部 43 に対応する部分を備えず、凹凸部 47 のみで構成されている。

従って、加工電極 41B は、表現の仕方を変えれば、電極 31 に対して、（単に）所定の屈曲部を有するように変形したものである、とも言える。そのため、加工電極 41B は、例えば、所定の二等辺三角形を有する角型の硬い板に、電極 31 を押し付けることで形成できる。

【0051】

このことにより、加工電極 41B も、その裏表に対して、セパレータ 12 との間で、平均的に隙間 D を形成することができる。

なお、以下においては、加工電極 41A と加工電極 41B とを共通して加工電極 41 という。

【0052】

次に、捲回型素子体について説明する。捲回型素子体の断面図を図 4、図 5 に示す。なお、図 2、図 3、図 8 と同一要素のものについては同一符号を付して説明は省略する。

ここに、図 4 に示す捲回型素子体の断面図は、図 2 に示す加工電極 41A に対応するものであり、図 5 に示す捲回型素子体の断面図は、図 3 に示す加工電極 4

1 B に対応するものである。

図 4、図 5 において、捲回型素子体 5 3 は、従来の長尺帯状の正極 1 1 A 及び負極 1 1 B を用いた捲回型素子体 1 3 と異なり、加工電極 4 1 を用いた正極 5 1 A 及び負極 5 1 B により構成されている。なお、加工電極 4 1 は、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B のいずれか一方だけに用いられても良いが、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の両方に用いると、電解液を良好に保持できるため好ましい。

そして、捲回型素子体 5 3 は、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B をセパレータ 1 2 で挟み、これを図示しない捲き芯により捲き上げて形成されている。

【0053】

このとき、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B を構成する加工電極 4 1 は、凹凸部 4 5、4 7 の変形が行き渡る方向である「図中紙面手前から奥方向」が、捲回型素子体 5 3 の捲回の軸方向（ケースの底面に対する高さ方向）であるように、凸部 4 5 a / 凹部 4 5 b、凸部 4 7 a / 凹部 4 7 b の向きである「図中上方 / 下方」が、捲回の径方向（ケースの底面と平行な方向）となるように、また、凹凸部 4 5、4 7 の間隔 A の方向である「図中左右方向」が、捲回の回転方向（ケースの底面に対する高さ方向と垂直な方向）となるように配置され、捲き上げられている。

従って、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B とセパレータ 1 2 との間には、捲回型素子体 5 3 の捲回の軸方向に向け連続して全体に渡り、隙間 D が形成されている。このことにより、捲回の軸方向全体に渡って電解液の含浸経路が確保される。

【0054】

次に、円筒型セルについて説明する。円筒型セルの斜視図を図 6 に示す。なお、図 4、図 8 と同一要素のものについては同一符号を付して説明は省略する。

図 6 において、図示しないが、円筒型セル 6 0 は、捲回型素子体 5 3 を納めて構成されている。

この捲回型素子体 5 3 は、従来と同様に、円筒ケース 1 5 の底面に対する高さ方向が捲回の軸方向になるように収容されている。

【0055】

また、この捲回型素子体 5 3 には、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の金属集電箔 3

3の各端部帯状部に対し、それぞれ外部との電氣的接合を果たすためのリード17A、17Bが接合されている。

なお、端部帯状部とリード17A、17Bとの接合方法には、機械的押し付け、導電性接着剤等による導電接着があるが、機械的、電氣的に信頼性の高い溶接接合が好ましい。この溶接法には、超音波溶接、YAG等のレーザー溶接、電子ビーム溶接法が好適に用いられる。

【0056】

リード17A、17Bは、電気伝導性が高く、電気化学的耐食性が高ければ、特に材質は限定されないが、アルミニウムやアルミニウム合金などが好ましい。また、その形状は、特に限定されるものではないが、捲回型素子体53の端面にて電解液の含浸を阻害しないようにする必要がある。

【0057】

さらに、リード17A、17Bには、正極の端子19A及び負極の端子19Bがそれぞれ接続されている。この正極の端子19A及び負極の端子19Bは、注液孔61を有する封口絶縁板66に貫通固定されており、この封口絶縁板66に、絶縁性樹脂を介して、気密に取り付けられている。

【0058】

かかる構成において、電気二重層キャパシタの低抵抗化と高密度化を図るため、前述のように、セパレータ12の厚みを極力薄くすることが考えられるが、これだけでは、加工電極41への電解液の供給が不十分になるおそれがあった。

かかる電解液の十分な供給のために、セパレータ12中に電解液を存在させるだけでなく、加工電極41の炭素質材料中の細孔内に十分な量の電解液を含浸させることが効果的であることが分かっている。

【0059】

しかしながら、加工電極41は通常、電解液の含浸により、その厚みが初期の厚みより膨張する。これは、本発明の実施形態である加工電極41が電気二重層キャパシタの大容量化を図るために、特に、電極シート37A、37Bの充填量を高めたり、あるいは、加工電極41中にカーボンブラックを添加することにより生じやすくなるものである。また、特にケッチェンブラック等の単位体積あた

りの電解液保持量の多いカーボンブラックを用いると、かかる膨張を生じやすくなる。

この際には、加工電極 4 1 自身の膨張により、電解液が捲回型素子体 5 3 の内部まで行き渡り難くなって、加工電極 4 1 自体に電解液を供給し難くなりやすい。

【 0 0 6 0 】

さらに、電極シート 3 7 A、3 7 B に用いる炭素質材料の種類にもよるが、通常少なくとも 1 回の充電操作によっても、加工電極 4 1 の厚みが膨張する。これは、加工電極 4 1 への電圧印加がドライビングフォースとなり、加工電極 4 1 の炭素質材料細孔中への電解液の吸着が促進されるためである。また、特に炭素質素材として、易黒鉛性のアルカリ賦活活性炭等を用いると、この膨張が生じやすい。

この場合も、電解液が捲回型素子体 5 3 の内部まで供給され難くなって加工電極 4 1 への含浸が不十分となり、電気二重層キャパシタの性能が十分に発揮されない場合がある。

【 0 0 6 1 】

しかしながら、本発明の電気二重層キャパシタでは、セパレータ 1 2 と正極 5 1 A 及び負極 5 1 B との間に所定の隙間 D が形成され、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B 中へ電解液の含浸経路が確保されている。そのため、電解液注入時及びその後の充電操作時に正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の膨張が生じても、電解液が捲回型素子体 5 3 全体に行き渡るようになる。

【 0 0 6 2 】

従って、放電時であれば、電解液が正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の近傍に十分存在するため、瞬間的な大電流放電が発生した場合でも電圧降下を最小限にすることができる。また、充電時であっても、電解液が正極 5 1 A 及び負極 5 1 B に十分に供給されるため、イオンの分極も十分行われ、電圧保持性を向上させることができる。

さらに、電解液の注液に時間がかからず、電気二重層キャパシタの生産性が良好となる。

【0063】

なお、正極 51A 及び負極 51B の厚みやその膨張の程度等、加工電極 41 の凹凸部 45、47 の間隔 A や深さ D 等、セパレータ 12 の厚み、空隙率もしくは最大孔径（定義は後述する）等については、以下の点に注意して、その大きさを決めると良い。

【0064】

まず、正極 51A 及び負極 51B の厚みについて考慮する。

正極 51A 及び負極 51B の厚みが薄すぎると、正極 51A 及び負極 51B が膨張した後でも、正極 51A 及び負極 51B とセパレータ 12 との間に余分な隙間が空いてしまうおそれがある。このため、正極 51A と負極 51B との距離が広がって、低抵抗化の妨げとなり、また、容量密度の低下にもつながってしまう。

【0065】

また、正極 51A 及び負極 51B の厚みが厚すぎると、自身の膨張が起こった際に、セパレータ 12 と正極 51A 及び負極 51B との間に形成された隙間 D が潰れてしまうおそれがある。このため、注液の途中等に、正極 51A 及び負極 51B への電解液の含浸経路が絶たれ、十分な電解液供給ができなくなってしまう。

従って、正極 51A 及び負極 51B が膨張した際に、セパレータ 12 との間に適度な隙間が空くように、正極 51A 及び負極 51B の厚みを決めると良く、特に電極シート 37A、37B の厚みを $80\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下とすると好ましい。

【0066】

次に、正極 51A 及び負極 51B の膨張の程度について考慮する。

正極 51A 及び負極 51B の膨張の程度が小さいと、正極 51A 及び負極 51B の厚みや加工電極 41 の凹凸部 45、47 の深さ D との関係で、正極 51A 及び負極 51B とセパレータ 12 との間に余分な隙間が空いてしまうおそれがある。

【0067】

一方、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の膨張の程度が大きいと、セパレータ 1 2 と正極 5 1 A 及び負極 5 1 B との間に形成された隙間 D が潰れてしまうおそれがある。また、セパレータ 1 2 が正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の膨張に耐えられず、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B がセパレータ 1 2 を突き破って、短絡を起こすおそれがある。そのため、電解液を含浸する工程及び少なくとも 1 回の充電操作により、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の厚みが 1.1 倍以上 1.6 倍以下に膨張することが好ましい。

【0068】

次に、加工電極 4 1 の凹凸部 4 5、4 7 の間隔 A、幅 B について考慮する。

凹凸部 4 5、4 7 の間隔 A が広すぎると、加工電極 4 1 を捲回型素子体 5 3 として巻き上げた際に、隙間 D が潰れてしまい、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B に十分な量の電解液を供給できなくなるおそれがある。

【0069】

また、凹凸部 4 5、4 7 の間隔 A として、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の厚み以下の長さにするのは、加工自体が困難になるため、現実的ではない。従って、捲回型素子体 5 3 の作製の際に、加工容易な範囲で、かつ隙間 D が潰れないように、凹凸部 4 5、4 7 の間隔 A を決めれば良い。特に、間隔 A は正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の厚み以上 20 mm 以下とすると好ましい。

【0070】

さらに、凹凸部 4 5、4 7 の幅 B は、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の厚みと同等以上 2 倍以下が好ましいが、この範囲を超えていても効果に問題はない。なお、凹凸部 4 5 については、凹部 4 5 b を備えずに、凸部 4 5 a のみで構成されても良い。

【0071】

次に、凹凸部 4 5、4 7 の深さ D について考慮する。

凹凸部 4 5、4 7 の深さ D は、電解液含浸や充電操作により、電極 3 1 が膨張する前の電極のもと厚みに対する見かけ厚みの比で算出できる。なお、電極のもと厚みに対する見かけ厚みの比とは、電極 3 1 に凹凸部 4 5、4 7 を形成する前の積み重ね厚みに対する、実際に凹凸部 4 5、4 7 を形成した後の加工電極 4 1

の積み重ね厚みの比をいう。

【0072】

この電極のもと厚みに対する見かけ厚みの比が小さすぎる（すなわち、比が1に近すぎる）と、正極51A及び負極51Bとセパレータ12との間にできる隙間Dが十分でないため、正極51A及び負極51Bへの電解液の含浸性を改善する効果が得られないおそれがある。また、この比が大きすぎると、正極51A及び負極51Bには十分な量の電解液が供給されるが、電解液の含浸や充電操作の後もセパレータ12との隙間Dが大きくなって、内部抵抗が高くなり、容量密度が低くなるおそれがある。そのため、この比を1.01倍以上1.20倍以下とすると好ましい。

【0073】

次に、セパレータ12の厚みや空隙率について考慮する。

前述のように、セパレータ12の厚みが薄すぎると、セパレータ12の中に保持できる電解液の量が十分でないため、内部抵抗が上昇するおそれがある。また、セパレータ12が薄くなりすぎると、正極51A及び負極51Bとの間の短絡も生じやすくなってしまう。

また、セパレータ12の厚みが厚すぎると、正極51A及び負極51Bの大容量化の妨げになるため、電気二重層キャパシタの容量密度向上が困難になる。

【0074】

一方、セパレータ12の空隙率が高すぎると、セパレータ12が、正極51A及び負極51Bの膨張に耐えられず、正極51A及び負極51Bとの間の短絡も生じやすくなってしまう。

また、セパレータ12の空隙率が低すぎると、セパレータ12中に含浸される電解液量が少なくなるため、内部抵抗が高くなってしまう。さらに、正極51A及び負極51Bの膨張によりセパレータ12が圧迫されて、セパレータ12内の電解液が搾り出され、さらに内部抵抗が上昇するおそれがある。

従って、内部抵抗の上昇を防ぎ、正極51A及び負極51Bの間の短絡を防止できるようセパレータ12の厚み、空隙率を設定すると良い。特に、セパレータ12の厚みを10 μ m以上60 μ m以下、空隙率を40%以上85%以下とする

と好ましい。

【0075】

さらに、セパレータ 12 の最大孔径について考慮する。ここで、最大孔径とは、JIS K3832 に規定される試験方法による最大孔径のことをいう。

セパレータ 12 の最大孔径が大きくなりすぎると、正極 51A 及び負極 51B がセパレータ 12 を貫通して短絡しやすくなったり、正極 51A 及び負極 51B 中に含まれる金属不純物が析出して微小短絡を起こしたりするおそれがある。そのため、セパレータ 12 の最大孔径を $1\mu\text{m}$ 以下とすると好ましい。

【0076】

【実施例】

以下、本発明の電気二重層キャパシタの具体的な実施例について説明する。

【0077】

(実施例 1)

電極 31 の作製方法について具体的に説明する。

電極 31 の作製にあたり、炭素質材料としてフェノール樹脂を原料とする比表面積 $1800\text{m}^2/\text{g}$ の水蒸気賦活活性炭粉末を 80 質量%、導電材としてカーボンブラックを 10 質量%、バインダとしてポリテトラフルオロエチレンを 10 質量% からなる混合物を準備した。そして、この混合物に混練助剤としてプロピレングリコールを添加し、これを混練したものを連続的にロール圧延して、厚み $200\mu\text{m}$ の長尺状のシートを作製した。

その後、この長尺状のシートを 300°C で連続的に乾燥して混練助剤を除去した後、さらにロール圧延してスリットし、厚み $140\mu\text{m}$ 、幅 100mm の電極シート 37A、37B を作製した。

【0078】

この電極シート 37A、37B は、接着層 35 として導電性接着剤を用いて、金属集電箔 33 の両面に連続的に接合して作製した。金属集電箔 33 としては、厚み $40\mu\text{m}$ のアルミニウムを用い、電極シート 37A、37B を、この金属集電箔 33 の幅 100mm の部分に接合した。

そして、これらの電極シート 37A、37B や金属集電箔 33 等は、まとめて

ロールプレスして一体化し、厚み $320\text{ }\mu\text{m}$ の長尺帯状の電極 31 を作製した。

【0079】

次に、加工電極 41 の作製方法について具体的に説明する。

加工電極 41 の作製にあたり、長尺帯状の電極 31 に対して、楕円柱状の棒の側面を押し付けることにより、凹凸部 45 として、凹部 45b の幅 B が 0.8 mm 、深さ D が 0.2 mm である溝状の窪みを、間隔 A が約 15 mm となるように裏表互い違いに形成した。このことにより、図 2 に概略示するような加工電極 41 A が形成される。

【0080】

次に、捲回型素子体 53 の作成方法について具体的に説明する。

捲回型素子体 53 の作製にあたり、加工電極 41 を用いた正極 51A 及び負極 51B をセパレータ 12 で挟み、正極 51A 及び負極 51B の幅から、それぞれ左右 4 mm ずつセパレータ 12 がはみ出るように幅方向の位置を合わせた。そして、この位置合わせしたものを直径 8 ミリの巻き芯で巻き取って、直径 40 mm 、長さ 108 mm の捲回型素子体 53 を作製した。

【0081】

ここで、セパレータ 12 としては、超高分子量ポリエチレンからなる厚み $40\text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率 80%、JIS K3832 に規定される試験方法による最大孔径が $0.8\text{ }\mu\text{m}$ である多孔性フィルムを 108 mm 幅にスリットしたものをを用いた。

【0082】

次に、円筒型セル 60 の作製方法について説明する。

円筒型セル 60 の作製にあたり、捲回型素子体 53 を高さ 120 mm 、径 41 mm 、肉厚 0.4 mm のアルミニウムの円筒ケース 15 に収容した。そして、注液孔 61 を有するアルミニウム製の封口絶縁板 66 に、正極の端子 19A 及び負極の端子 19B を絶縁性樹脂を介して、気密に取り付けた。そして、この正極の端子 19A 及び負極の端子 19B にそれぞれのリード 17A、17B をまとめて超音波溶接した後、封口絶縁板 66 を円筒ケース 15 に嵌め込み、レーザー溶接し円筒ケース 15 を封口した。

【 0 0 8 3 】

その後、封口絶縁板 6 6 の注液孔 6 1 を開けた状態で、9 0 ℃の雰囲気の中、7 2 時間真空乾燥処理した。上記素子内部を 3 0 P a まで減圧した後、プロピレンカーボネートに 1 . 5 m o l / k g の $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ を溶解した電解液を、注液孔 6 1 から大気圧で注入した。そして、3 0 分放置した後、余剰の電解液を取り除き、注液孔 6 1 に安全弁を装填して気密に封止した。

以上により、電気二重層キャパシタとして円筒型セル 6 0 を作製した。

【 0 0 8 4 】

(実施例 2)

実施例 1 の電極 3 1 において、この電極 3 1 を所定の二等辺三角形を有する角型の硬い板に押し付けることにより、裏表互い違いに凹凸部 4 7 を設け、この間隔 A が 1 0 m m となるように折り曲げて形成した。このことにより、図 3 に概略示すような加工電極 4 1 B が形成される。他は、実施例 1 と同様に作製した。

【 0 0 8 5 】

(実施例 3)

実施例 1 の電極 3 1 において、炭素質材料として石油ピッチを原料とする比表面積 $800\text{ m}^2/\text{g}$ のアルカリ賦活活性炭粉末を用い、また、セパレータ 1 2 として、ポリエチレンテレフタレートからなる厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率 6 0 %、J I S K 3 8 3 2 に規定される試験方法による最大孔径が $0.9\text{ }\mu\text{m}$ である不織布を用いて構成した他は、実施例 1 と同様に作製した。

【 0 0 8 6 】

(実施例 4)

実施例 2 の電極 3 1 において、炭素質材料として石油ピッチを原料とする比表面積 $800\text{ m}^2/\text{g}$ のアルカリ賦活活性炭粉末を用い、また、セパレータ 1 2 として、ポリエチレンテレフタレートからなる厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率 6 0 %、J I S K 3 8 3 2 に規定される試験方法による最大孔径が $0.9\text{ }\mu\text{m}$ である不織布を用いて構成した他は、実施例 2 と同様に作製した。

【 0 0 8 7 】

(比較例 1)

実施例 1 の電極 3 1 において、凹凸部 4 5 を形成しなかった他は、実施例 1 と同様に作製した。

【0088】

(比較例 2)

実施例 1 の加工電極 4 1 において、その凹凸部 4 5 を、間隔 A が 30 mm となるように形成した他は、実施例 1 と同様に作製した。

【0089】

(比較例 3)

実施例 1 の電極 3 1 において、導電材としてカーボンブラックの代わりに黒鉛粉末を用いて構成した他は、実施例 1 と同様に作製した。

【0090】

(比較例 4)

実施例 1 のセパレータ 1 2 として、ポリエチレンテレフタレートからなる厚み $60\ \mu\text{m}$ 、空隙率 80%、JIS K3832 に規定される試験方法による最大孔径が $2.5\ \mu\text{m}$ である不織布を用いて構成した他は、実施例 1 と同様に作製した。

【0091】

以上の実施例 1～4 及び比較例 1～4 において、それぞれ以下のような測定を行った。

【0092】

(測定 1)

電解液を注液する前に、巻回型素子体 5 3 の断面を観察し、正極 5 1 A－セパレータ 1 2－負極 5 1 B－セパレータ 1 2 の順に積み重ねられた部分の積み重ね厚みを測定した。

【0093】

(測定 2)

測定 1 に加えて、電極のもと厚みに対する見かけ厚みの比を算出した。

【0094】

(測定 3)

次に、円筒型セル 6 0 を得た時点での電解液量を測定した。

【 0 0 9 5 】

(測定 4)

さらに、測定 3 に用いたものとは別に作製した円筒型セル 6 0 を分解し、初期膨張率を測定した。

なお、初期膨張率とは、電解液の注液前の正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の厚みに対する電解液の注液後の正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の厚みの比率をいう。

【 0 0 9 6 】

(測定 5)

次に、測定 3、測定 4 に用いたものとは別に作製した円筒型セル 6 0 を用いて、電圧 2. 6 V にて 3 0 分間定電圧充電した後、電流 3 0 A の定電流で電圧 1. 0 V まで放電した。

このとき、電圧 2. 6 V ～電圧 1. 0 V までの放電カーブの勾配から、円筒型セル 6 0 全体の容量を求めた。

【 0 0 9 7 】

(測定 6)

また、測定 5 に加えて、放電初期の電圧低下から、内部抵抗を算出した。

【 0 0 9 8 】

(測定 7)

さらに、測定 6 に加え、さらに電圧 2. 6 V で 2 4 時間定電圧充電した後、開路状態で放置し 7 2 時間後の保持電圧を測定した。

【 0 0 9 9 】

(測定 8)

その後、測定 7 終了後の円筒型セル 6 0 を分解し、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B の厚みを測定し、その膨張率を測定した。

なお、この膨張率のことを測定 4 の初期膨張率に対して、充放電後膨張率という。

【 0 1 0 0 】

以上の測定 1 ～ 8 の結果として、表 1 を得た。

【表 1】

	測定1	測定2	測定3	測定4	測定5	測定6	測定7	測定8
	積み重ね 厚み (μm)	電極の もと厚み に対する 見かけ 厚みの比	電解液量 (g)	初期 膨張率	容量 (F)	抵抗 ($\text{m}\Omega$)	保持電圧 (V)	充放電後 膨張率
実施例1	735	1.021	111	1.13	1650	2.21	2.444	1.15
実施例2	760	1.056	115	1.13	1550	2.41	2.451	1.15
実施例3	780	1.054	109	1.11	2210	3.22	2.391	1.48
実施例4	790	1.068	112	1.11	2180	3.31	2.401	1.51
比較例1	720	1.000	79	1.11	1412	5.42	0.221	1.11
比較例2	725	1.007	100	1.11	1619	3.53	2.055	1.12
比較例3	737	1.024	75	1.01	890	20.8	0.011	1.05
比較例4	736	1.022	113	1.13	1650	2.18	0.507	1.15

【0101】

表1において、実施例1と比較例1の測定結果から、電極のもと厚みに対する見かけ厚みの比が1.000である（加工電極41に凹凸部45がないもの（従来）と同じである）と、その抵抗が実施例1の抵抗2.21 $\text{m}\Omega$ に比べ、比較例1の抵抗5.42 $\text{m}\Omega$ となり、抵抗値が上がってしまうことが分かる。また、保持電圧においても、実施例1の保持電圧2.444 Vに比べ、比較例1の保持電圧0.221 Vとなり、電圧保持特性の低下を引き起こしていることが分かる。比較例1では、正極51A及び負極51Bとセパレータ12との間に隙間Dが形成されていないため、正極51A及び負極51Bへの電解液の含浸性が悪くなり、抵抗の上昇や電圧保持性の低下を引き起こしたと考えられる。

【0102】

また、実施例1と実施例2の測定結果から、加工電極41における凹凸部45、47の間隔Aが、10～15 mmの範囲であれば、電気二重層キャパシタの特性はいずれも良好であることが分かる。さらに、凹凸部45、47の断面の形状が、加工電極41Aのような半楕円の形状であっても、加工電極41Bのような

角型の形状であっても、いずれも良好であることが分かる。

なお、実施例 1 は、他の実施例 2～4 に比べて、抵抗が最も低くなっており、低抵抗化を実現する上で、最も適した実施例の 1 つと言える。

【0103】

一方、比較例 2 の測定結果から、凹凸部 45 の間隔 A が 30 mm であると、実施例 1 の抵抗 $2.21\text{ m}\Omega$ に比べ、比較例 2 の抵抗 $3.53\text{ m}\Omega$ となり、抵抗値が上がってしまうことが分かる。比較例 2 では、凹凸部 45 の間隔 A が広すぎてしまい、巻回型素子体 53 の作製の際に、正極 51A 及び負極 51B とセパレータ 12 との間の隙間 D が潰れ、正極 51A 及び負極 51B に十分な量の電解液を供給できなくなり、抵抗の上昇等を引き起こしたと考えられる。

【0104】

さらに、実施例 1 と実施例 3 の結果から、電極シート 37A、37B の炭素質材料の比表面積が $800\sim 1800\text{ m}^2/\text{g}$ で、セパレータ 12 の厚みが $40\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率が $60\sim 80\%$ 、かつ最大孔径が $0.8\sim 0.9\text{ }\mu\text{m}$ であれば、電気二重層キャパシタの特性はいずれも良好であることが分かる。特に、実施例 3 は、他の実施例 1、2、4 に比べて、容量が最も高くなっており、高容量密度化を実現する上では、最も適した実施例の 1 つと言える。

【0105】

また、実施例 2 の凹凸部 47 の形状やその間隔 A 等と、実施例 3 のセパレータ 12 等の形状とを組み合わせた実施例 4 においても、他の実施例 1～3 に比べ、特性に大きな差異が生じないことが分かる。

【0106】

一方、比較例 4 の測定結果から、セパレータ 12 の厚みが $60\text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率が 80% 及び最大孔径 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ であると、実施例 1 の保持電圧 2.444 V に比べ、比較例 4 の保持電圧 0.507 V となり、電圧保持特性が低下してしまうことが分かる。比較例 4 では、セパレータ 12 の最大孔径が大きすぎて、正極 51A 及び負極 51B がセパレータ 12 を貫通して短絡しやすくなり、また正極 51A 及び負極 51B 中に含まれる金属不純物が析出して微小短絡を起こしたため、保持電圧が低下したと考えられる。

【0107】

さらに、実施例1と比較例3の測定結果から、電極シート37A、37Bの導電材として黒鉛粉末を用いると、実施例1の抵抗 $2.21\text{ m}\Omega$ に比べ、比較例3の抵抗 $20.8\text{ m}\Omega$ となり、抵抗値が上がっていることが分かる。また、容量保持電圧においても、実施例1に比べ、著しく低下していることが分かる。

さらに、実施例1の電解液量は 111 g であるのに対し、比較例3では 75 g と著しく減少している。比較例3では、導電材の材質を変えたことで、電極シート37A、37B自体の導電性が低下し、正極51A及び負極51Bに分極に必要な量の電解液を保持できなくなって、抵抗の上昇や電圧保持性の低下を引き起こしたと考えられる。

【0108】

このように構成した実施例1～4の電気二重層キャパシタは、特に放電容量が $100\sim20000\text{ F}$ 、あるいは放電電流が $1\sim1000\text{ A}$ の大容量、大電流を主体とした用途向けの電気二重層キャパシタとして好適である。

【0109】

なお、本発明の実施例として、円筒型セル60を用いた電気二重層キャパシタの例を示したが、この実施例は、角型セルを用いた電気二重層キャパシタに応用しても、同様な効果が得られる。

【0110】**【発明の効果】**

以上説明したように本発明によれば、電極に突設部又は屈曲部を設け、電極とセパレータとの間に隙間が形成されるようにしたので、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低くしかつその容量密度を高くし、並びにその生産性を良好に保つことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態である電極の断面図

【図2】 本発明の実施形態である加工電極の断面図

【図3】 本発明の実施形態である加工電極の断面図（別例）

【図4】 本発明の実施形態である捲回型素子体の断面図

【図 5】 本発明の実施形態である捲回型素子体の断面図（別例）

【図 6】 本発明の実施形態である円筒型セルの斜視図

【図 7】 角型セルの構造を示す斜視図（一部切断）

【図 8】 円筒型セルの構造を示す斜視図（一部切断）

【図 9】 高圧電源モジュールの構造の一例を示す斜視図

【符号の説明】

1 A、1 1 A、5 1 A 正極

1 B、1 1 B、5 1 B 負極

2、1 2 セパレータ

3 角型素子体

1 3、5 3 捲回型素子体

2 0 A 角型セル

2 0 B、6 0 円筒型セル

3 1 電極

3 3 金属集電箔

3 5 接着層

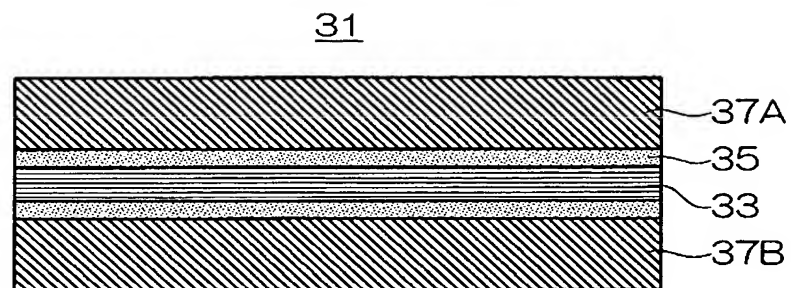
3 7 A、3 7 B 電極シート

4 1 A、4 1 B 加工電極

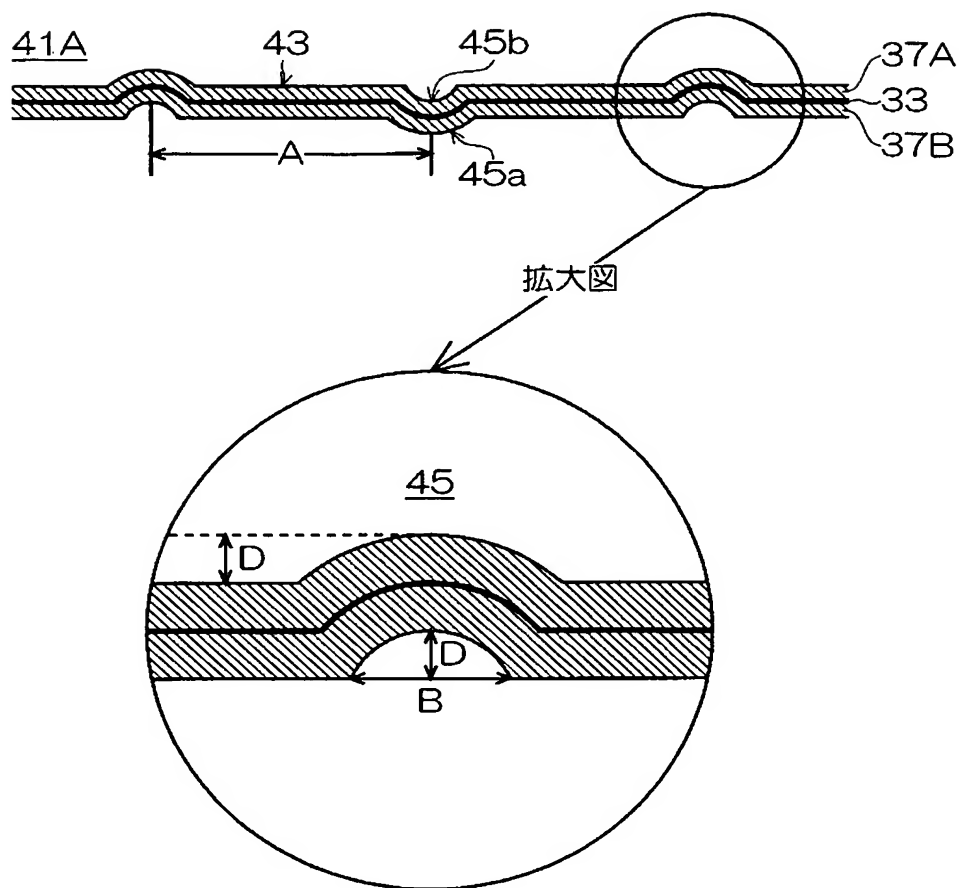
4 5、4 7 凹凸部

【書類名】 図面

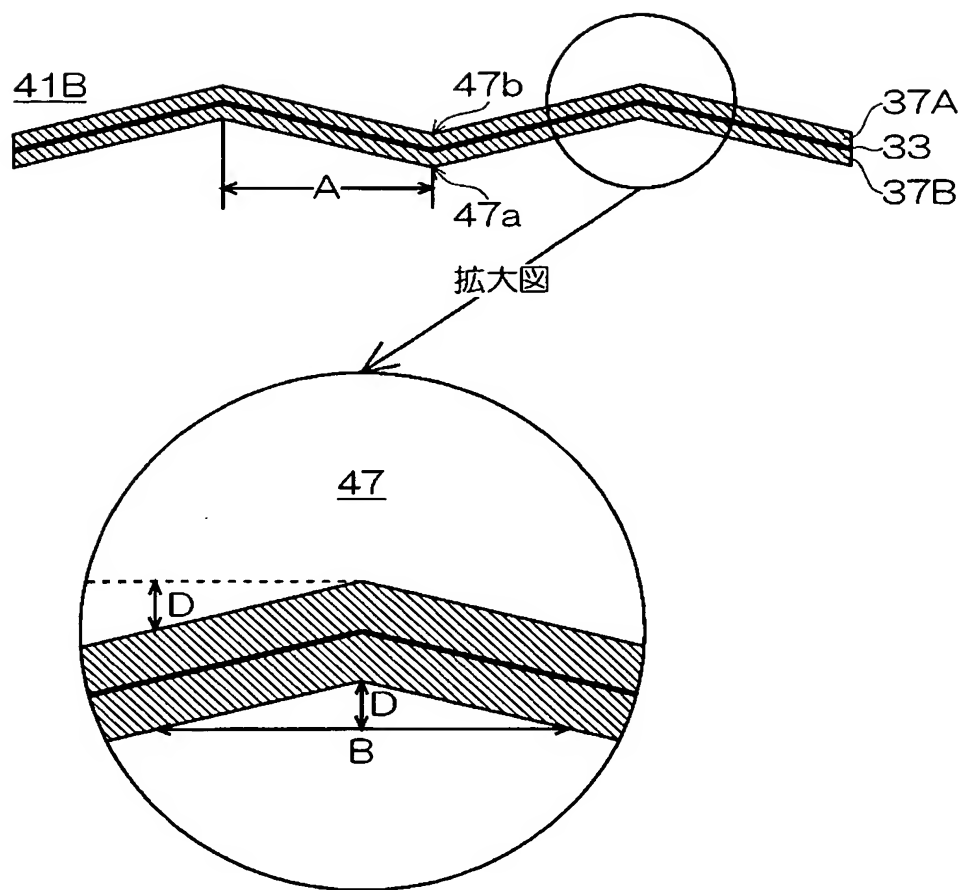
【図 1】



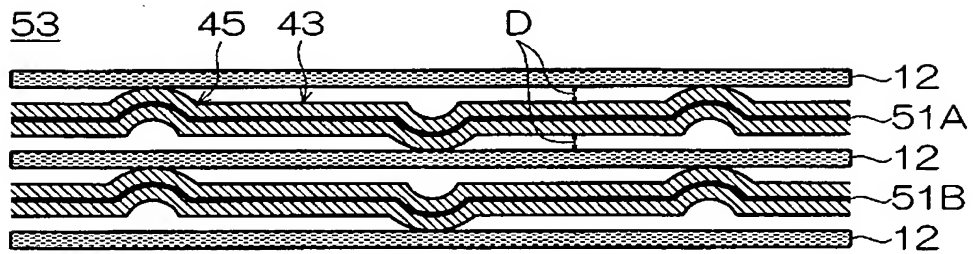
【図 2】



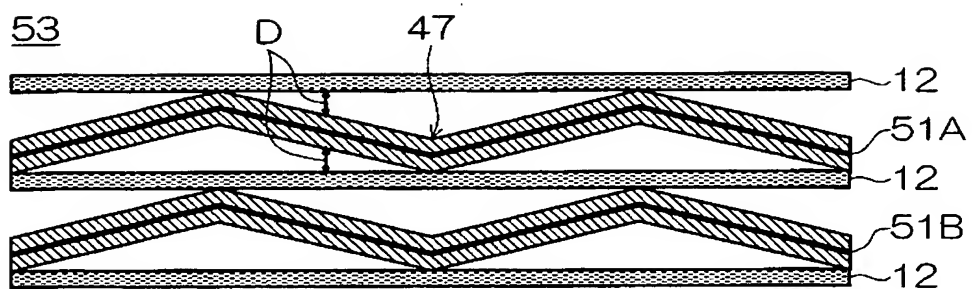
【図 3】



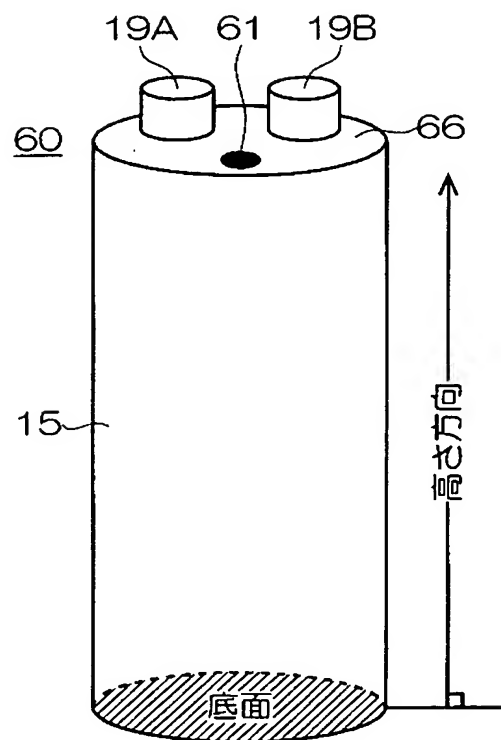
【図 4】



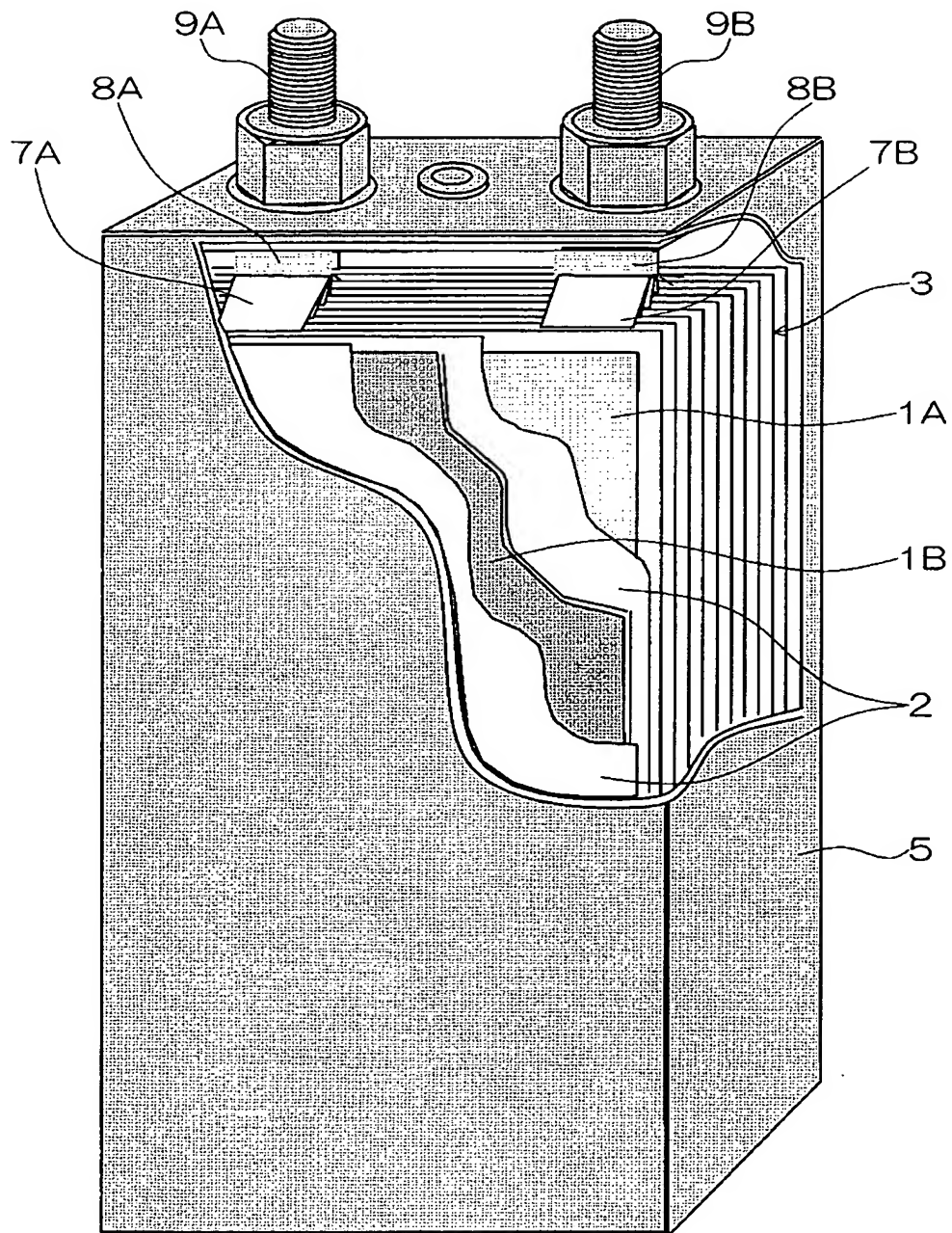
【図 5】



【図 6】

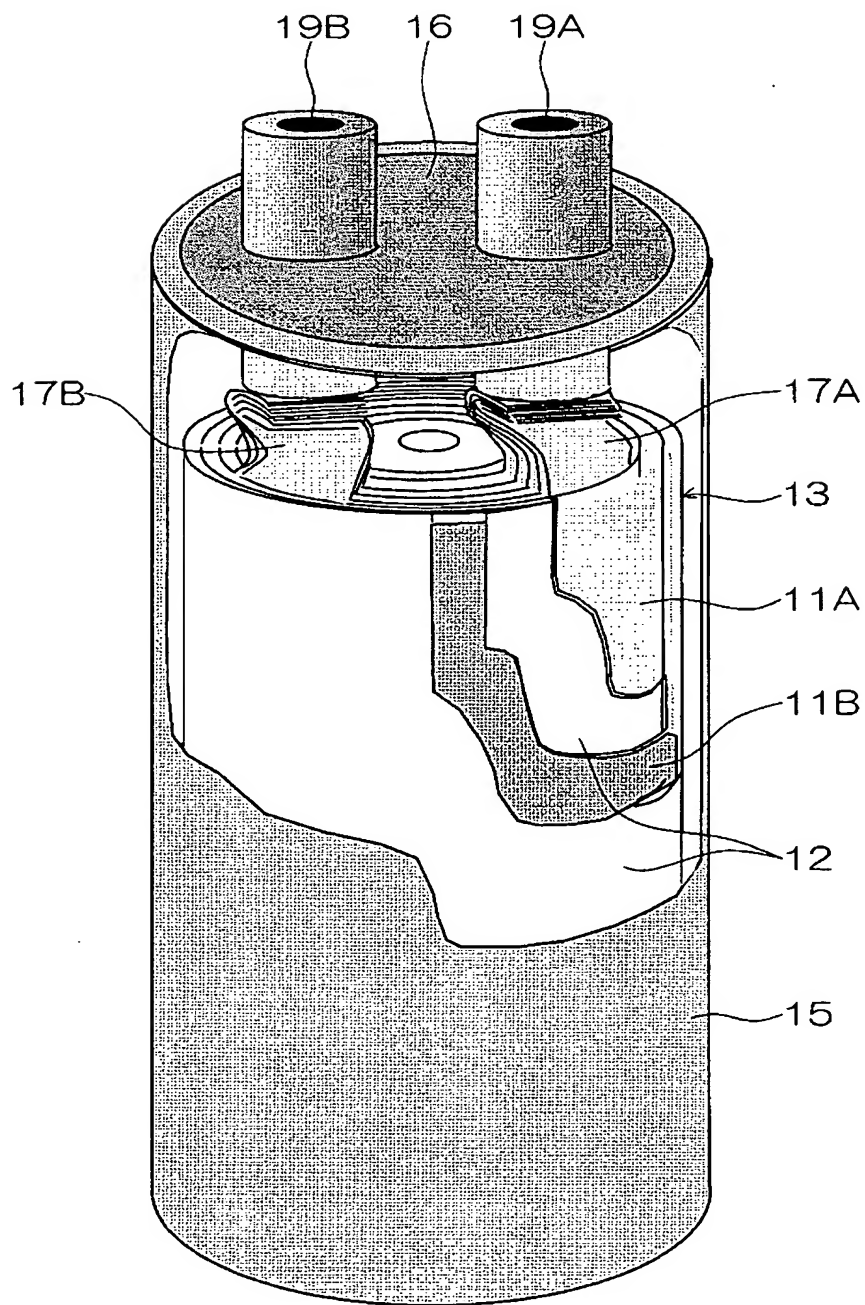


【図 7】



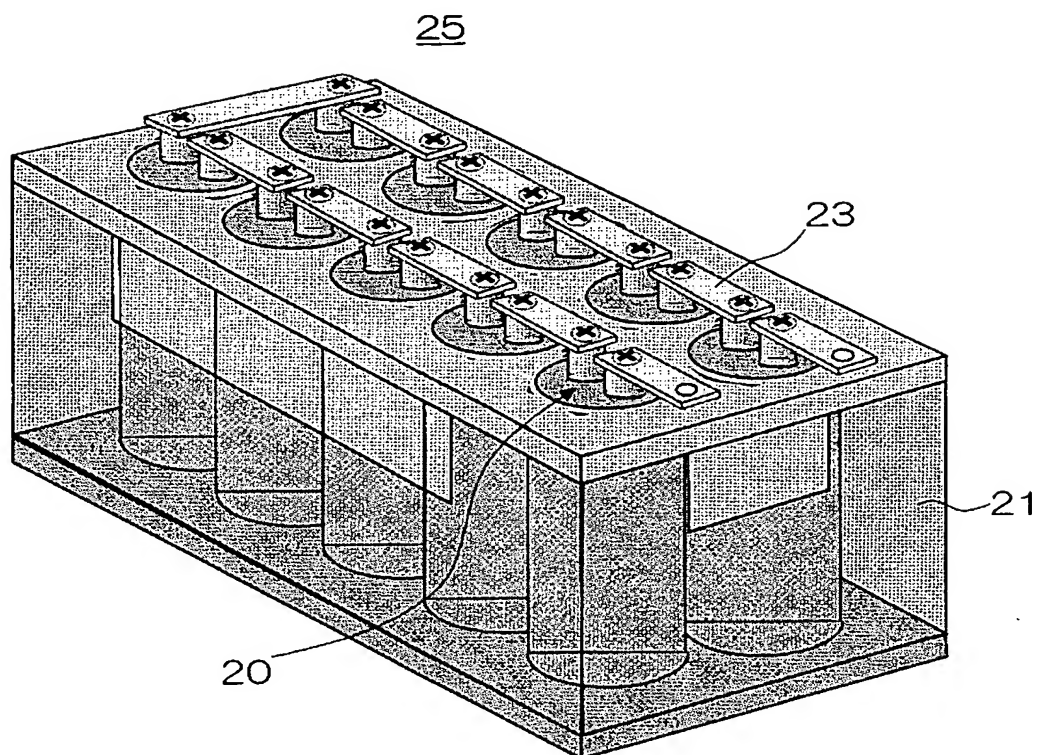
20A

【図 8】



20B

【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気二重層キャパシタの内部抵抗を低くしかつその容量密度を高くし、並びにその生産性を良好に保つことのできる電気二重層キャパシタ及び該電気二重層キャパシタの製造方法を提供する。

【解決手段】 加工電極 4 1 には、凹凸部 4 5、4 7 が形成されている。また、捲回型素子体 5 3 は、加工電極 4 1 からなる正極 5 1 A 及び負極 5 1 B をセパレータ 1 2 で挟み、これを捲き芯により捲き上げて形成されている。そのため、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B とセパレータ 1 2 との間には、凹凸部 4 5、4 7 の高さによる隙間 D が形成されている。従って、正極 5 1 A 及び負極 5 1 B が電解液の含浸等により膨張しても、電解液が捲回型素子体 5 3 全体に行き渡るようになる。

【選択図】 図 4

特願 2 0 0 2 - 2 9 6 5 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 4 4]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 2 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号

氏 名

旭硝子株式会社